

Journal of Water and Wastewater, Vol. 32, No. 4, pp: 47-66

Synthesis and Application of Activated Carbon Magnetic Nanocomposite Modified by Calcium Oxide for Removal of Malachite Green dye from Aqueous Solution: Isotherm and Kinetic Study of Adsorption Process

R. Abdollahi¹, N. Sohrabi², R. Mohammadi³

1. Former Graduate Student, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

2. PhD., Dept. of Biosystem Engineering, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

3. Assist. Prof., Dept. of Organic and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran
(Corresponding Author) r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

(Received Dec. 9, 2020 Accepted March 25, 2021)

To cite this article:

Abdollahi, R., Sohrabi, N., Mohammadi, R. 2021. "Synthesis and application of activated carbon magnetic nanocomposite modified by calcium oxide for removal of malachite green dye from aqueous solution: isotherm and kinetic study of adsorption process" Journal of Water and Wastewater, 32(4), 47-66.
Doi: 10.22093/wwj.2020.261219.3091. (In Persian)

Abstract

Dyes are one of the most important industrial environmental pollutants, and therefore their removal from industrial wastewater is very important. The malachite green is a very toxic dye for the environment and humans, therefore an economical and high-efficiency method to remove this dye from water solutions is necessary. In this study, the removal of malachite green was investigated using a economical and effective adsorbent, in which activated carbon from date kernel was used. Activated carbon from date kernel was modified by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and calcium oxide. The properties and characteristics of these adsorbents were investigated using FTIR, VSM, TGA, XRD and SEM analyzes. Parameters affecting the adsorption process such as pH, adsorbent dosage, contact time and initial concentration of malachite green were optimized. Equilibrium and kinetic study of adsorption process was performed using common models. The results showed optimal conditions for adsorption of malachite green using the adsorbent are: initial concentration equal to 10 mg/l, pH=7, contact time equal to 20 minutes, adsorbent dose for AC, AC/Fe₃O₄ and AC/Fe₃O₄/CaO equal to 3, 3 and 2 g/l, respectively. The Freundlich model also has a higher ability to describe process



equilibrium behavior and the pseudo-second-order kinetics model has a good ability to express reaction kinetics. The Langmuir adsorption capacity of malachite green by the AC, AC/Fe₃O₄ and AC/Fe₃O₄/CaO was determined to be 50.9 mg/g, 85.7 mg/g and 107.4 mg/g respectively. The desorption and reuse ability of AC/Fe₃O₄/CaO was investigated up to 8 steps, which showed that the adsorbent has the ability to be reused several times in the adsorption process. The results showed that modification of activated carbon with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles and calcium oxide increases its adsorption efficiency and makes it a suitable adsorbent for commercialization.

Keywords: Activated Carbon, Fe₃O₄, Calcium Oxide, Adsorption, Malachite Green.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۲، شماره ۴، صفحه: ۶۶-۴۷

سنتر و شناسایی نانوکامپوزیت مغناطیسی کربن فعال اصلاح شده با اکسید کلسیم به منظور حذف ماده رنگزای مالاشیت سبز از محلول های آبی: مطالعه تعادلی و سینتیکی فرایند جذب

رضا عبدالهی^۱، نگین سهرابی^۲، رضا محمدی^۳

- ۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
 ۲- دکترای مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
 ۳- استادیار، شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
 (نویسنده مسئول) r.mohammadi@tabrizu.ac.ir

پذیرش ۱۴۰۰/۱/۵ (دریافت ۹۹/۹/۱۹)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

عبدالهی، ر.، سهرابی، ن.، محمدی، ر.، ۱۴۰۰، سنتر و شناسایی نانوکامپوزیت مغناطیسی کربن فعال اصلاح شده با اکسید کلسیم به منظور حذف ماده رنگزای مالاشیت سبز از محلول های آبی: مطالعه تعادلی و سینتیکی فرایند جذب مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۴)، ۶۶-۴۷.

Doi: 10.22093/wwj.2020.261219.3091

چکیده

رنگزاهای مهم ترین آلاینده های صنعتی راه یافته به محیط زیست به حساب می آیند و از این رو حذف آنها از پساب های صنعتی امری بسیار مهم است. در این میان ارائه روشی اقتصادی و با کارایی زیاد برای حذف رنگزای مالاشیت سبز که از رنگزاهای بسیار سمی برای محیط زیست و انسان است، مهم و ضروری است. در این پژوهش حذف رنگزای مالاشیت سبز با استفاده از یک جاذب مقرون به صرفه و مؤثر بررسی شد که در راستای آن از کربن فعال حاصل از هسته خرما استفاده شد. کربن فعال حاصل از هسته خرما با استفاده از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و اکسید کلسیم به روش رسوب دهی شیمیایی اصلاح شد. خواص و ویژگی های این سه جاذب با استفاده از آنالیزهای FTIR، VSM، TGA، XRD و SEM بررسی شد. پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب از جمله pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه رنگزای مالاشیت سبز بهینه سازی شدند. پژوهش های تعادلی و سینتیکی فرایند جذب با استفاده از مدل های رایج و مختلف انجام شد. نتایج به دست آمده نشان داد شرایط بهینه برای جذب رنگزای مالاشیت سبز با استفاده از جاذب مورد بررسی عبارت است از: غلظت اولیه برابر با ۱۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۷، زمان تماس برابر با ۲۰ دقیقه، دوز جاذب برای AC/Fe_3O_4 ، $AC/Fe_3O_4/CaO$ و $AC/Fe_3O_4/CaO$ به ترتیب برابر با ۳، ۳ و ۲ گرم بر لیتر. همچنین مدل فروندلیچ توانایی بیشتری برای توصیف رفتار تعادلی فرایند و مدل سینتیک شبه درجه دوم توانایی مناسبی برای بیان سینتیک واکنش دارد. بیشینه ظرفیت جذب تعیین شده با استفاده از مدل لانگمیر برای AC/Fe_3O_4 ، $AC/Fe_3O_4/CaO$ و $AC/Fe_3O_4/CaO$ به ترتیب برابر با ۵۰/۹، ۸۵/۷ و ۱۰۷/۴ میلی گرم بر گرم به دست آمد. توانایی واکنشی و استفاده مجدد $AC/Fe_3O_4/CaO$ تا ۸ مرحله بررسی شد که نتایج نشان داد جاذب مذکور توانایی چندین مرتبه استفاده مجدد در فرایند جذب سطحی را دارد. نتایج نشان داد اصلاح کربن فعال با نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و اکسید کلسیم موجب افزایش بازدهی جذب آن می شود و آن را به یک جاذب مناسب برای تجاری سازی تبدیل می سازد.

واژه های کلیدی: کربن فعال، Fe_3O_4 ، اکسید کلسیم، جذب سطحی، مالاشیت سبز

۱- مقدمه

آب یک منبع اصلی و حیاتی برای انسان است که بیشترین مصرف آن در فعالیتهای کشاورزی و صنعتی است (Naseeruteen et al., 2018).

استفاده از آب در فعالیتهای صنعتی سبب ایجاد فاضلابهای آلوده به آلایندههای مختلف شده است (Wan Ngah et al., 2010) علاوه بر این با افزایش جمعیت و به دنبال آن افزایش صنایع مختلف حجم فاضلابهای صنعتی افزایش یافته و آن را به یک چالش محیطزیستی مهم در سراسر جهان تبدیل ساخته است. از جمله مهمترین آلایندههای صنعتی موجود در فاضلابهای صنایع مختلف، فلزات سنگین و مولکولهای رنگزا را می توان نام برد (Wang and Ariyanto, 2007). بیش از ۱۰۰۰۰ نوع رنگزا در فعالیتهای مختلف صنعتی استفاده می شوند که در میان آنها رنگزاهای کاتیونی به علت سمیت زیاد برای انسان و محیطزیست در فرایندهای تصفیه فاضلابها بسیار مهم هستند (Afkhami et al., 2010, Saha et al., 2010).

رنگزای کاتیونی مالاشیت سبز، یکی از پرکاربردترین رنگزاهای در صنایع مختلف رنگرزی پارچه، چرم و چاپ است که امروزه به علت تقاضا برای تولیدات این صنایع استفاده از آن افزایش یافته است (Zhao et al., 2020). به علاوه این رنگ به علت خاصیت ضدباکتریایی، ضدقارچی و ضدانگلی که دارد در پرورش آبزیان نیز استفاده می شود (Du et al., 2020).

نتایج بررسیهای مختلف نشان داده که بیش از ۱۰ درصد از رنگهای استفاده شده در صنایع نساجی روی پارچه قرار نگرفته و از طریق پسابهای این صنایع به محیطزیست راه می یابند (Yildirim and Bulut, 2020) که این امر و استفاده بسیار از رنگزای مالاشیت سبز سبب افزایش غلظت آن در پسابهای راه یافته به محیطزیست می شود و از آنجایی که رنگزای مالاشیت سبز از نظر سم شناسی ماده ای خطرناک است که موجب جهش ژنتیکی و ایجاد سرطانهای مختلف در انسان و سایر جانداران می شود (Guo et al., 2020).

از این رو پژوهشهای بسیاری برای حذف این رنگزای کاتیونی از محلولهای آبی انجام شده است که در آنها روشهای مختلفی از جمله جذب (Dehbi et al., 2020)، تخریب (Liu et al., 2020) و روشهای مختلف فیزیکوشیمیایی (Tao et al., 2020)

(Nethaji et al., 2010) استفاده شدند.

جذب که فرایندی از نوع انتقال جرم است به عنوان یک روش ارزان قیمت و در عین حال با کارایی زیاد، برای حذف آلایندههای مختلف از محلولهای آبی استفاده شده است (Bagheri et al., 2019).

در میان جاذبهای مختلف استفاده شده تا به حال، کربن فعال به علت داشتن ساختار متخلخل و گروههای عاملی مختلف روی سطح، یکی از مؤثرترین جاذبها بوده که در پژوهشهای مختلف برای حذف آلایندههای متفواتی استفاده شده است (Qu et al., 2019).

با این حال مهمترین مشکل در استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب، حذف و جداسازی آن پس از فرایند جذب از محلول است که نیازمند روشهای هزینه بر و زمان بری مانند فیلتراسیون و سانتریفیوژ است (D'cruz et al., 2020).

از این رو در پژوهشهای بسیاری از کربن فعال مغناطیسی شده، مانند: کربن فعال / Fe_3O_4 برای حذف داروی پرومازین (D'cruz et al., 2020) و رنگزای متیلن بلو (Yang et al., 2008)، کربن فعال / $CoFe_2O_4$ برای حذف داروی لومفلوکساسین (Ma et al., 2020) و رنگزای مالاشیت سبز (Ai et al., 2010) و کربن فعال / Fe_3O_4 سلولز برای رنگزای کونگو قرمز (Zhu et al., 2011) استفاده شده است. به علاوه CaO به علت ظرفیت جذب و واکنش پذیری زیاد و فراوانی پیش سازهای طبیعی آن همواره به عنوان یک جاذب قوی مورد نظر بوده است (Wang et al., 2013b).

بنابراین در این پژوهش برای راحتی جداسازی کربن فعال حاصل از هسته خرما پس از فرایند جذب رنگزای مالاشیت سبز و افزایش توانایی جذب آن از مغناطیسی کردن و ترکیب آن با اکسید کلسیم بهره گرفته شد. نتایج حاصل از این پژوهش می تواند به عنوان اطلاعات پایه در فرایندهای صنعتی تصفیه فاضلابهای رنگی برای حذف رنگزای مالاشیت سبز استفاده شود.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد و محلولها

هستههای خرما از مراکز شیرینی پزی ایران تهیه شد. رنگزای مالاشیت سبز ($C_{52}H_{54}N_4O_{12}$)، هیدروکسید سدیم ($NaOH$)،



پس از آن نانوکامپوزیت مغناطیسی در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا کربنات کلسیم، تبدیل به اکسید کلسیم شود. پس از آن نانوکامپوزیت تهیه شده با استفاده از آسیاب، پودر شده و به عنوان جاذب برای جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز استفاده شد.

۲-۳- آزمایش جذب سطحی

آزمایش جذب سطحی رنگ‌زا مالاشیت سبز از محلول آبی با استفاده از جاذب‌های AC، AC/Fe₃O₄ و AC/Fe₃O₄/CaO به صورت ناپیوسته درون ارلن مایرهایی به حجم ۲۵۰ mL که شامل ۱۰۰ mL محلول رنگ‌زا مالاشیت سبز با غلظت‌های بین ۱۰ تا ۱۰۰ mg/L انجام شد. به منظور بررسی اثر pH اولیه بر بازدهی و عملکرد فرایند جذب سطحی رنگ‌زا مالاشیت سبز، pH اولیه محلول‌ها در محدوده بین ۳ تا ۱۱ تنظیم شد. سپس مقدار ۱ g/L از جاذب‌های مورد نظر به محلول‌ها اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد تا فرایند جذب سطحی انجام شود. پس از اتمام زمان ذکر شده، نمونه‌ها فیلتر شد و فاز جامد (جاذب‌ها) از فاز مایع جداسازی شد و مقدار باقیمانده رنگ‌زا مالاشیت سبز در محلول‌های آبی با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-vis (Varian, Cary 100) در بیشینه طول موج ۶۱۸ nm تعیین شد. پس از تعیین pH بهینه، بررسی اثر سایر پارامترها مانند زمان تماس ۵ تا ۱۳۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۵ تا ۵ g/L و غلظت اولیه رنگ‌زا مالاشیت سبز ۱۰ تا ۱۰۰ mg/L در مقدار pH بهینه بررسی شد. پس از تعیین غلظت رنگ‌زا مالاشیت سبز باقیمانده در محلول‌های آبی، درصد جذب و ظرفیت جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز به ازای هر گرم جاذب خشک از محلول آبی به ترتیب از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد

$$R(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{W} \times V \quad (2)$$

که در آن

C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت باقیمانده رنگ‌زا مالاشیت سبز در محلول آبی بر حسب mg/L، مقدار گرم جاذب خشک استفاده شده بر حسب g و V حجم محلول استفاده شده بر حسب L،

نترات آهن ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)، کلرید آهن (FeCl_2) و کربنات کلسیم (CaCO_3) از شرکت مرک^۱ آلمان خریداری شد. تمامی مواد شیمیایی بدون خالص‌سازی استفاده شدند. محلول رنگ‌زا مالاشیت سبز با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر با انحلال یک دهم گرم از آن در یک لیتر آب مقطر تهیه شد. محلول‌های با غلظت یک مولار هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک برای تنظیم pH استفاده شد. همچنین در تمامی مراحل برای رقیق‌سازی از آب مقطر استفاده شد.

۲-۲- سنتز جاذب

هسته خرما چندین مرحله با آب مقطر شسته شده و ناخالصی‌های باقیمانده بر سطح آن با استفاده از چاقو جدا شدند. سپس هسته‌های تمیز به مدت ۲ ساعت درون آون با دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند تا خشک شوند و سپس کاملاً پودر شدند. برای فعال‌سازی پودر حاصل در محلول سدیم هیدروکسید قرار داده شد. سپس ماده حاصل از محلول جدا شده و در کوره با دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. پس از زمان مذکور پودر حاصل در دمای محیط قرار گرفت تا کاملاً سرد شود و چندین مرحله با آب مقطر شسته شد تا pH آن به ۶/۵ تا ۷ برسد و خنثی شود. سپس برای سنتز نانوکامپوزیت AC/Fe₃O₄، از روش رسوب‌دهی شیمیایی استفاده شد. به این منظور ابتدا محلول آبی Fe^{2+} و Fe^{3+} با نسبت مولی به ترتیب ۱ و ۲ تهیه شده و سپس ۲/۵ گرم کربن فعال تهیه شده به محلول آهن اضافه شد و با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از اتمام زمان مذکور، محلول NaOH به صورت قطره قطره به آن افزوده شده و کامپوزیت مغناطیسی تهیه شده با استفاده از میدان خارجی مغناطیسی (آهنربا) از محلول جدا شده و چندین مرتبه شست‌وشو داده شد تا pH آن خنثی شود.

پس از خنثی‌سازی، در داخل آون قرار داده شد تا خشک شود و برای قرار گرفتن اکسید کلسیم روی سطح نانوکامپوزیت به این ترتیب عمل شد که ابتدا ۲/۳۶ گرم کربنات کلسیم در آب حل کرده، سپس ۲ گرم از نانوکامپوزیت مغناطیسی شده به آن افزوده شد و با استفاده از همزن مغناطیسی مخلوط شد. نانوکامپوزیت مغناطیسی تهیه شده با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا شده و در داخل آون خشک شد.

¹ Merck



R عملکرد جذب رنگ‌زا کاتیونی مالاشیت سبز و q_e ظرفیت جذب به‌ازای هر گرم جاذب خشک استفاده شده برحسب mg/g است.

۲-۴- مطالعه واجذبی و استفاده مجدد

برای مطالعه واجذبی، مقدار ۱g/L از جاذب AC/Fe₃O₄/CaO با ۱۰۰mL محلول حاوی رنگ‌زا مالاشیت سبز با غلظت ثابت ۱۰mg/L در شرایط آزمایشگاهی مانند pH اولیه بهینه، دما برای جذب رنگ‌زا کاتیونی مالاشیت سبز برابر با ۲۵ درجه سلسیوس و زمان تماس بهینه هم زده شد.

پس از انجام آزمایش جذب سطحی، جاذب موردنظر از فاز آبی جداسازی شد و با آب تقطیر شده شستشو داده شد تا رنگ‌زا مالاشیت سبز ته‌نشین شده از روی سطح آنها جدا شود. سپس جاذب بعد از فرایند جذب سطحی درون ۱۰mL محلول اسید کلریدریک با غلظت ۰/۱ مولار ریخته و به مدت ۱ ساعت هم زده شد. پس از اتمام زمان مذکور، محلول فیلتر شد و غلظت رنگ‌زا مالاشیت سبز درون محلول‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر اندازه‌گیری شد. آزمایش واجذبی تا ۸ مرحله انجام شد و توانایی واجذبی و استفاده مجدد جاذب ذکر شده بررسی شد. درصد واجذبی رنگ‌زا مالاشیت سبز با استفاده از معادله ۳ تعیین شد (Esvandi et al., 2019).

$$\% \text{ واجذب} = \left(\frac{\text{مقدار رنگ واجذب شده}}{\text{مقدار رنگ جذب شده}} \right) \times 100 \quad (3)$$

۲-۵- مطالعه سینتیکی و تعادلی فرایند جذب

در این پژوهش برای بررسی رفتار سینتیکی فرایند جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز، آزمایش جذب سطحی در شرایط بهینه مشخص شده، انجام شد. پس از انجام آزمایش جذب سطحی، کامپوزیت AC/Fe₃O₄/CaO از محلول آبی جدا شد و در نهایت مقدار غلظت رنگ‌زا باقیمانده در محلول آبی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم برای بررسی رفتار سینتیکی فرایند جذب سطحی رنگ‌زا مالاشیت سبز استفاده شد. همچنین به‌منظور مطالعه تعادلی فرایند جذب سطحی، آزمایش جذب سطحی در شرایط آزمایشگاهی بهینه انجام

شد. رفتار تعادلی فرایند جذب سطحی با استفاده از مدل‌های هم‌دما لانگمیر و فروندلیچ بررسی شد.

۲-۶- مطالعه خصوصیات جاذب

برای بررسی خواص و ویژگی‌های جاذب آنالیزهای مختلفی از آن اخذ شد. برای تعیین گروه‌های عاملی و برهم‌کنش بین آنها با مولکول‌های رنگ‌زا مالاشیت سبز، آنالیز FTIR با استفاده از دستگاه (Broker victor 22) انجام شد. ساختار کربن فعال/Fe₃O₄ و کربن فعال/Fe₃O₄/اکسید کلسیم با آنالیز XRD (Philips PW 1730) ارزیابی شد. برای بررسی خواص مغناطیسی کامپوزیت‌های کربن فعال/Fe₃O₄ و کربن فعال/Fe₃O₄/اکسید کلسیم از روش مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی^۲ استفاده شد. همچنین آنالیز پایداری حرارتی^۳ برای بررسی ساختار جاذب‌های کربن فعال/Fe₃O₄ و کربن فعال/Fe₃O₄/اکسید کلسیم استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص و ویژگی‌های جاذب‌ها

آنالیز FTIR برای بررسی و تعیین گروه‌های عاملی موجود در ساختار هر سه جاذب AC، AC/Fe₃O₄ و AC/Fe₃O₄/CaO قبل و بعد از جذب استفاده شد و نتایج حاصل از آن در شکل ۱-ا نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در ساختار کربن فعال تولید شده از هسته خرما پیک‌های جذبی در نواحی 3678 cm^{-1} مشاهده می‌شود که ناشی از پیوندهای O-H آزاد موجود در ساختار آن است. همچنین پیک‌های جذبی دیگری در نواحی 1523 cm^{-1} و 1647 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ترتیب ناشی از پیوندهای C=C آروماتیک و C=O (گروه اسیدی COOH) موجود در ساختار کربن فعال هستند (Pavia et al., 2008). به‌علاوه یک پیک جذبی شدید نیز در ناحیه 743 cm^{-1} وجود دارد، این پیک نشان‌دهنده پیوند C=O خمشی موجود در ساختار کربن فعال حاصل از هسته خرما است (Pavia et al., 2008).

در ساختار کامپوزیت AC/Fe₃O₄ پیک‌های جذبی موجود در ساختار کربن فعال با اندکی شیفت مشاهده می‌شوند. همچنین یک پیک جذبی شدید در ناحیه 569 cm^{-1} ظاهر شده است که ناشی از

¹ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

² Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

³ Thermal Gravimetric Analysis (TGA)



کامپوزیت‌های مذکور می‌تواند ناشی از عوامل مختلفی مانند پوشش دهی بالای Fe_3O_4 با ماتریس غیرمغناطیسی (کربن فعال و اکسید کلسیم) باشد (Zhao et al., 2014, Foroutan et al., 2018).

همچنین با توجه به نمودارهای S شکل و مقدار اشباع مغناطیسی می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌ها خاصیت پارامغناطیسی دارند و با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی به راحتی از محلول‌های آبی جدا می‌شوند.

در شکل ۱-c، TGA برای کامپوزیت‌های AC/Fe_3O_4 و $AC/Fe_3O_4/CaO$ نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهند که در محدوده دمایی ۵۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس وزن نمونه کامپوزیت‌های AC/Fe_3O_4 و $AC/Fe_3O_4/CaO$ کاهش ناچیزی به ترتیب در حدود ۵ درصد و ۴ درصد داشته که می‌توان آن را ناشی از خروج مولکول‌های آب از ساختار این کامپوزیت‌ها دانست. سپس در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس برای این کامپوزیت‌ها دومین مرحله کاهش وزن مشاهده می‌شود که شیب تندتری نسبت به مرحله اول دارد. کاهش وزن رخ داده در مرحله دوم برای کامپوزیت‌های AC/Fe_3O_4 و $AC/Fe_3O_4/CaO$ به ترتیب در حدود ۱۸ درصد و ۲۵ درصد است که ناشی از تجزیه حرارتی گروه‌های عاملی موجود در ساختار کامپوزیت‌ها است (Ibrahim et al., 2016). در ادامه و در دماهای بیش از ۸۰۰ درجه سلسیوس کامپوزیت‌های AC/Fe_3O_4 و $AC/Fe_3O_4/CaO$ به ترتیب دارای کاهش وزن تقریباً ۱۶ درصد و ۱۵ درصد بودند که ناشی از تخریب ساختار این کامپوزیت‌ها در این دماها است.

آنالیز پراش اشعه ایکس^۳ برای بررسی ساختار CaO ، AC/Fe_3O_4 و $AC/Fe_3O_4/CaO$ در محدوده ۵ تا ۸۰ درجه انجام شد و نتایج حاصل از آن در شکل ۱-d نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، پیک‌هایی با شدت‌های مختلف در ساختار هر دو کامپوزیت ظاهر شده که نشان‌دهنده فازهای کریستالی و نیمه کریستالی در ساختار کامپوزیت‌های مذکور است و بر اساس آن می‌توان نتیجه گرفت که ساختار آنها به صورت کریستالی است. الگوی XRD مربوط به AC/Fe_3O_4 در زاویه پراش 2θ برابر با ۲۰/۳۰ و ۴۳/۶۰ درجه پیک‌هایی مشاهده شد که به ترتیب

ارتعاشات Fe-O بوده و تأیید می‌کند نانوذرات Fe_3O_4 در ساختار کامپوزیت مورد نظر وجود دارند (Shafiee et al., 2019).

پس از قرارگیری اکسید کلسیم در ساختار AC/Fe_3O_4 و تشکیل کامپوزیت $AC/Fe_3O_4/CaO$ ، علاوه بر پیک‌های جذبی موجود در ساختار AC/Fe_3O_4 که با اندکی شیف‌ت در طیف آن وجود دارند، پیک‌هایی نیز ناشی از حضور اکسید کلسیم در ساختار آن مشاهده می‌شوند. از جمله پیک‌های در نواحی cm^{-1} ۳۶۱۶ و cm^{-1} ۳۴۲۴ ظاهر شدند که ناشی از گروه‌های هیدروکسیل (Ca-OH) موجود در ساختار اکسید کلسیم هستند (Albuquerque et al., 2009).

همچنین پیک جدیدی در نواحی cm^{-1} ۱۴۲۰ ظاهر شد که می‌تواند ناشی از باندهای C-O موجود در ساختار اکسید کلسیم باشد (Raizada et al., 2017).

به علاوه در ساختار کامپوزیت $AC/Fe_3O_4/CaO$ پیک جذبی دیگری در نواحی cm^{-1} ۸۷۲ و cm^{-1} ۲۹۲۹ ظاهر شده که ناشی از C-H آروماتیک خمشی موجود در ساختار این کامپوزیت است (Pavia et al., 2008).

جذب شدن رنگ‌زا مالاشیت سبز توسط هر کدام از این جاذب‌ها سبب تغییراتی در آنها شد و پیک‌های نواحی مختلف با اندکی شیف‌ت و تغییر ظاهر شدند که این امر نشان‌دهنده جذب شدن رنگ‌زا مالاشیت سبز روی سطح این جاذب‌ها است.

برای بررسی و تعیین خواص مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و کامپوزیت‌های مغناطیسی مورد نظر از آنالیز VSM استفاده شد (شکل ۱-b). نتایج نشان می‌دهد که بازماندگی^۱ و وادارندگی^۲ نمونه‌ها صفر است زیرا نمودارها کاملاً متقارن بوده و دقیقاً از مبدأ مختصات عبور کرده‌اند. این نتایج حاکی از آن است که پلیمرها و کامپوزیت مورد بررسی سوپرپارامغناطیس هستند بنابراین جداسازی مغناطیسی و قابلیت استفاده مجدد آنها امکان‌پذیر است (Sun et al., 2018, Fan et al., 2015).

علاوه بر این نتایج نشان داد که نانوذرات Fe_3O_4 (۸۴/۳۶ emu/g) در مقایسه با کامپوزیت‌های AC/Fe_3O_4 (۳۰/۹۳ emu/g) و $AC/Fe_3O_4/CaO$ (۳۰/۶۶ emu/g) مقدار اشباع مغناطیسی بیشتری دارد. کاهش در مقدار اشباع مغناطیس

¹ Remanence

² Coercivity

³ X-Ray Diffraction (XRD)



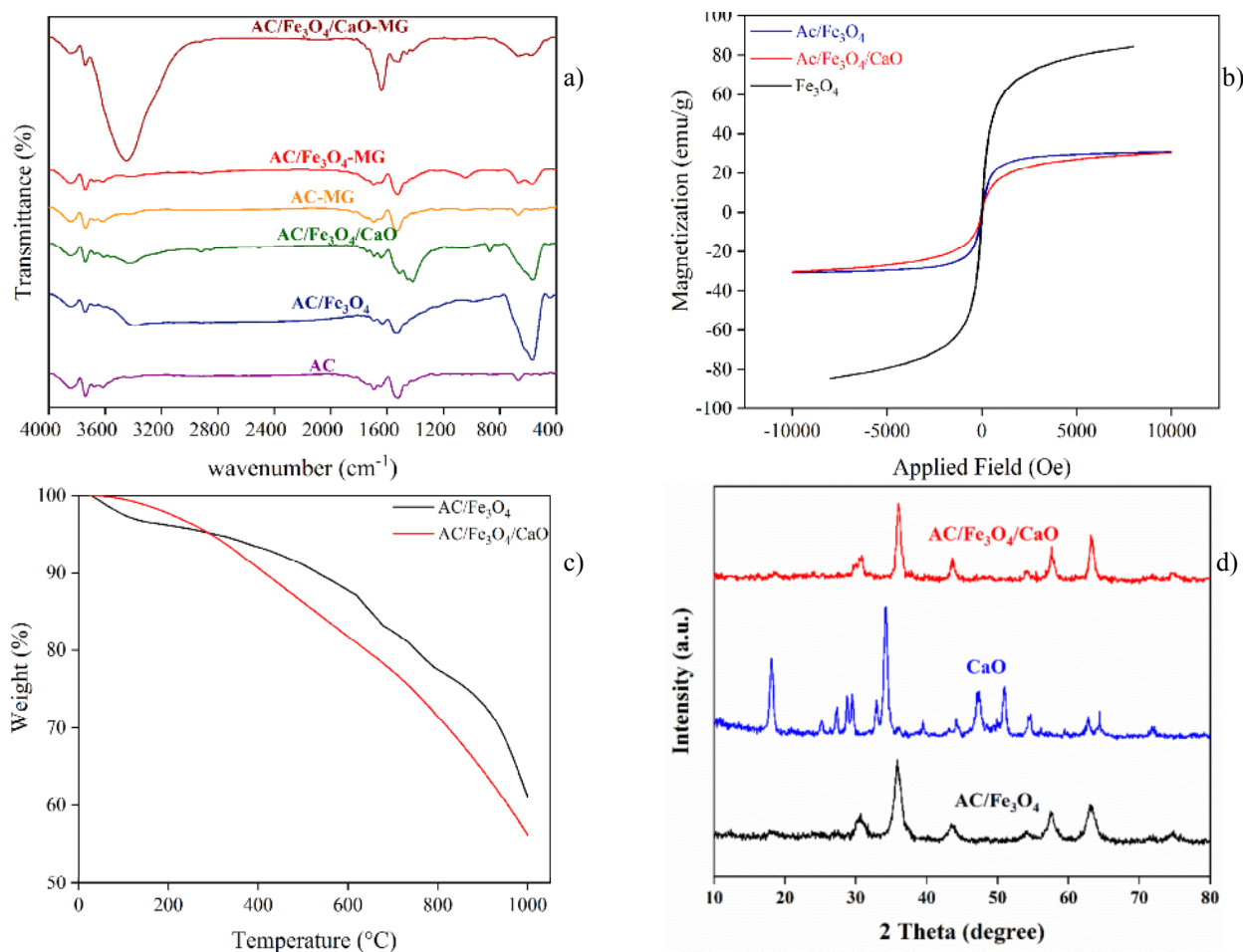


Fig. 1. Results of analysis a) FTIR, b) VSM, c) TGA, d) XRD
 شکل ۱- نتایج آنالیزهای (a) FTIR، (b) VSM، (c) TGA، (d) XRD

موجود در نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 نسبت داده می‌شوند و حاکی از آن است که نانوذرات Fe_3O_4 تشکیل شده در کربن فعال از نوع اسپنل مکعبی معکوس هستند (Asfaram et al., 2017, Zhu et al., 2011).

نتایج طیف‌سنجی XRD برای CaO پیک‌هایی در محدوده 2θ برابر با $17/99^\circ$ ، $33/94^\circ$ ، $34/29^\circ$ ، $39/94^\circ$ و $54/36^\circ$ مشاهده شد که این پیک‌ها در سایر پژوهش‌ها نیز در ساختار اکسید کلسیم مشاهده شده است (Albuquerque et al., 2009).

نتایج طیف‌سنجی XRD برای کامپوزیت $AC/Fe_3O_4/CaO$ علاوه بر داشتن پیک‌های شاخص بحث شده برای AC/Fe_3O_4 دارای پیک‌هایی در محدوده 2θ برابر با $18/75^\circ$ ، $33/90^\circ$ و $39/70^\circ$ است که نشان‌دهنده قرارگیری اکسید کلسیم

می‌تواند نشان‌دهنده فازهای کریستالی (۰۰۲) و (۰۰۱) مربوط به ساختار گرافیت موجود در کربن فعال باشد که در پژوهش‌های سایر پژوهشگران نیز تأیید شده است (Yao et al., 2016, Wang et al., 2016, Saleh et al., 2015).

همچنین در این ساختار پیک‌های دیگری در محدوده 2θ برابر با $29/65^\circ$ ، $40/15^\circ$ ، $40/15^\circ$ ، $64/90^\circ$ و $64/90^\circ$ مشاهده می‌شود که می‌توانند به علت وجود کربن فعال در این ساختار باشند (Yao et al., 2016, Bagheri et al., 2017).

به‌علاوه در ساختار کامپوزیت مغناطیسی AC/Fe_3O_4 پیک‌های دیگری در محدوده 2θ برابر با $30/40^\circ$ ، $35/85^\circ$ ، $43/50^\circ$ ، $53/95^\circ$ ، $57/45^\circ$ و $63/25^\circ$ وجود دارند که به ترتیب به فازهای کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰)

است. نتایج حاصل از آنالیز SEM نشان می‌دهد که مورفولوژی سطحی کامپوزیت مغناطیسی AC/Fe₃O₄/CaO دارای ناهمواری‌های سطحی، تخلخل بالا و به‌علاوه ساختارهایی لایه لایه دارد که این ساختارهای لایه لایه به علت حضور اکسید کلسیم در ساختار آن است (Wang et al., 2013a).

همان طور که مشاهده می‌شود کربن فعال تولیدی از هسته خرما دارای سطحی کاملاً متخلخل و ناهمگن است که این امر می‌تواند در فرایندهای جذب سطحی نقش مؤثری داشته باشد. نتایج آنالیز SEM برای نانوذرات Fe₃O₄ نشان‌دهنده ساختار کروی این نانوذره است، به‌علاوه پس از قرارگیری رنگ‌زا مالاشیت سبز روی سطح کامپوزیت AC/Fe₃O₄/CaO مشاهده می‌شود که تخلخل سطحی کاهش یافته که می‌تواند به علت قرارگیری مولکول‌های رنگ‌زای مالاشیت سبز روی سطح آن باشد.

۳-۲- اثر pH اولیه و بار سطحی جاذب

در فرایند جذب سطحی آلاینده‌های آلی به‌خصوص رنگ‌ها از محلول‌های آبی، متغیرهای مهم و مختلفی مؤثر هستند. از آنجایی که خواص سطحی جاذب به‌ویژه گروه‌های عاملی موجود در سطح

در ساختار کامپوزیت مذکور است زیرا در ساختار اکسید کلسیم مشاهده شده‌اند. علاوه بر این با استفاده از معادله دمای شرر (معادله ۴) و محیط نرم‌افزار HighScore Plus اندازه کریستال‌ها برای AC/Fe₃O₄/CaO، AC/Fe₃O₄ و CaO به ترتیب برابر با ۱۶/۹، ۱۷ و ۲۴/۳ نانومتر محاسبه شد

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

که در آن

θ زاویه‌ی پراش، λ طول موج منبع آندی استفاده شده (در این پژوهش آند مس و طول موج آن برابر با ۱/۵۴ انگستروم)، β پهنا‌ی واقعی پیک شاخص (پهنا‌ی پیک در نصف ارتفاع)، k ثابت شرر که مقدار آن بین ۰/۸۷ تا ۱ متغیر بوده اما معمولاً ۰/۹ لحاظ می‌شود و L اندازه کریستال‌ها که این پارامتر نیز برحسب انگستروم محاسبه و سپس به نانومتر تبدیل شد.

مورفولوژی و ویژگی‌های سطحی کامپوزیت AC/Fe₃O₄/CaO قبل و بعد از جذب رنگ‌زای مالاشیت سبز، AC و Fe₃O₄ با استفاده از آنالیز SEM بررسی شد و نتایج حاصل در شکل ۲ نشان داده شده

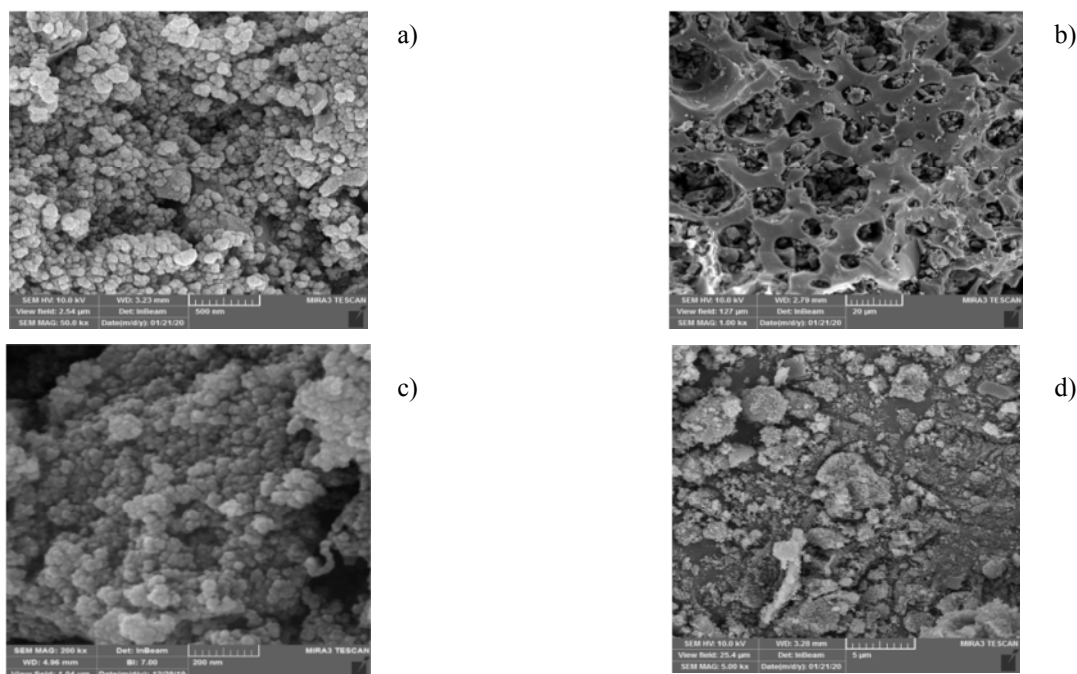


Fig. 2. SEM image a) for AC/Fe₃O₄/CaO, b) AC, c) Fe₃O₄, d) AC/Fe₃O₄/CaO and dye (شکل ۲- تصاویر SEM مربوط به کامپوزیت AC/Fe₃O₄/CaO (a)، AC (b)، Fe₃O₄ (c)، AC/Fe₃O₄/CaO بعد از جذب رنگ‌زا (d))



می‌یابد در حالی که تعداد سایت‌های دارای بار منفی افزایش می‌یابد و سطح جاذب دارای بار منفی می‌شود (Crini et al., 2007). بار منفی سطح جاذب موجب افزایش توانایی آن برای جذب رنگ‌زا کاتیونی مالاشیت سبز می‌شود. این امر در نتایج حاصل از این پژوهش نیز مشاهده می‌شود که هر سه جاذب بررسی شده در pH برابر با ۷ بیشینه بازدهی جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز را دارند.

۳-۳- اثر دوز جاذب و زمان تماس بر فرایند جذب

در پژوهش فرایند جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز به وسیله جاذب‌های کربن فعال، کربن فعال / Fe_3O_4 و کربن فعال / Fe_3O_4 / اکسید کلسیم پس از یافتن pH بهینه مقدار جاذب‌های استفاده شده در شرایط pH برابر با ۷، غلظت اولیه رنگ‌زا برابر با ۱۰ ppm و زمان تماس ۲۰ دقیقه بررسی شدند. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۴-ا نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب، بازدهی جذب افزایش یافته است. علت افزایش بازدهی جذب با افزایش دوز جاذب را می‌توان افزایش تعداد سایت‌های فعال موجود در فرایند، با افزایش مقدار جاذب دانست (Zhao et al., 2020).

برای جاذب‌های AC و AC/Fe_3O_4 با افزایش مقدار جاذب‌ها بازدهی جذب افزایش یافته اما این افزایش تا دوز جاذب برابر با ۳ گرم در لیتر، شدید بوده و پس از آن تقریباً ثابت شده است. برای جاذب $AC/Fe_3O_4/CaO$ تا دوز جاذب برابر با ۲ گرم در لیتر افزایش بازدهی چشم‌گیر است اما برای مقدار بیشتر جاذب این افزایش کم بوده زیرا غلظت رنگ‌زا در محلول ثابت است و از همه سایت‌های فعال جاذب استفاده نخواهد شد. بنابراین تعدادی از سایت‌های فعال جاذب اشباع نمی‌شوند، به علاوه افزایش دوز جاذب باعث برخورد ذرات جاذب به یکدیگر و ایجاد توده می‌شود که این حالت منجر به کاهش سطح کل جاذب، تعداد سایت‌های فعال و افزایش طول مسیر نفوذ رنگ‌زا می‌شود (Vieira et al., 2010).

بر اساس این نتایج بهینه مقدار جاذب برای AC و AC/Fe_3O_4 برابر با ۳ گرم در لیتر و برای جاذب $AC/Fe_3O_4/CaO$ برابر با ۲ گرم در لیتر در نظر گرفته شد.

آن و همچنین خواص شیمیایی رنگ‌زا تحت تأثیر pH است بنابراین یکی از اثرگذارترین پارامترها است (Hameed and El-Khaiary, 2008b).

اثر pH اولیه بر بازدهی جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز به وسیله کربن فعال، کربن فعال / Fe_3O_4 و کربن فعال / Fe_3O_4 / اکسید کلسیم در بازه ۳ تا ۱۱ بررسی شد و نتایج حاصل از آن در شکل ۳ نشان داده شده است. در تنظیم pH محلول‌های رنگ زمانی که جاذب هنوز اضافه نشده، مشاهده شد که در pH های ۳ تا ۷ رنگ محلول ثابت است، اما در pH های ۷ تا ۱۱ رنگ محلول کاهش یافته^۱ که این نتیجه در پژوهش‌های دیگری که برای رنگ‌زا مالاشیت سبز انجام شد نیز مشاهده شد (Bulut et al., 2008).

به همین دلیل این بررسی به pH های ۳ تا ۷ محدود شد و همان‌طور که مشاهده می‌شود از pH معادل ۳ تا ۷ بازدهی جذب روند افزایشی داشته به‌گونه‌ای که برای هر سه جاذب در pH های خنثی بیشینه بازدهی جذب مشاهده می‌شود. دلیل پایین بودن بازدهی جذب در pH های کم را می‌توان حضور یون‌های H^+ در این pH ها و رقابت آنها با یون‌های کاتیونی رنگ برای قرارگیری بر سطح جاذب دانست (Garg et al., 2004, Hameed and El-Khaiary, 2008a) اما با افزایش pH تعداد سایت‌های دارای بار مثبت کاهش

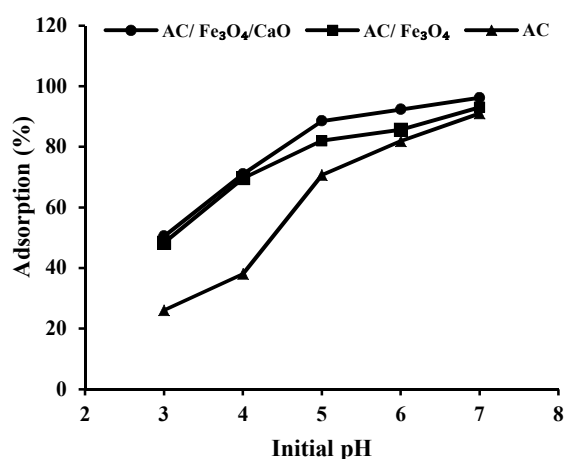


Fig. 3. Effect of initial pH on the adsorption percentage by AC, AC/Fe_3O_4 , $AC/Fe_3O_4/CaO$

شکل ۳- تأثیر pH اولیه بر بازدهی جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز به وسیله کربن فعال، کربن فعال / Fe_3O_4 و کربن فعال / Fe_3O_4 / اکسید کلسیم

¹ Reduction



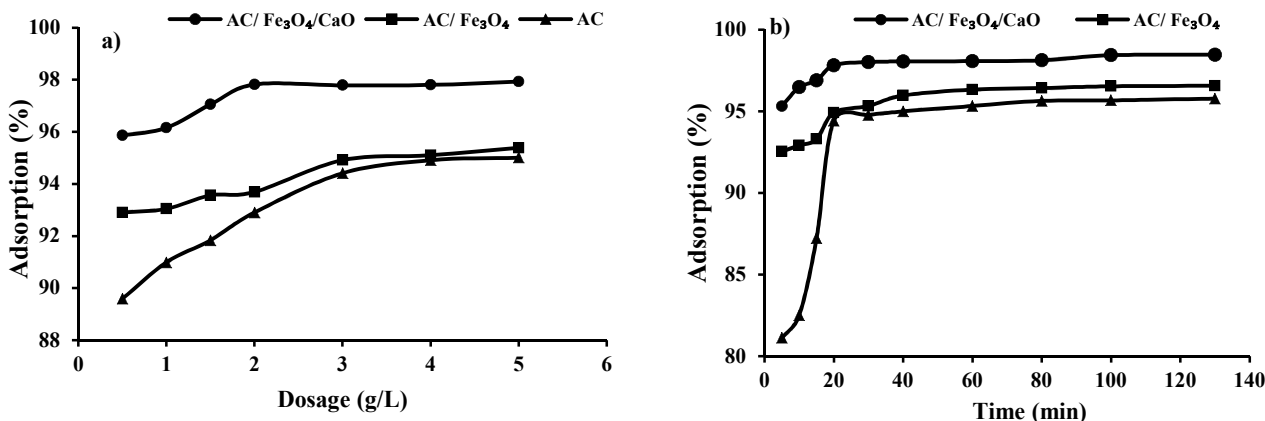


Fig. 4. Effects of a) adsorbent dosage, b) contact time the adsorption % by AC, AC/Fe₃O₄, AC/Fe₃O₄/CaO

شکل ۴- تأثیر (a) دوز جاذب و (b) زمان تماس بر بازدهی جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز به وسیله کربن فعال،

کربن فعال / Fe₃O₄ و کربن فعال / Fe₃O₄ / اکسید کلسیم

است. از این رو در این پژوهش به بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگ‌زا مالاشیت سبز بر بازدهی جذب آن توسط جاذب‌های کربن فعال، کربن فعال / Fe₃O₄ و کربن فعال / Fe₃O₄ / اکسید کلسیم پرداخته شد.

نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است، همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه مالاشیت سبز، بازدهی جذب آن با استفاده از هر سه جاذب کاهش یافته است. زیرا با افزایش غلظت اولیه سطح جاذب و سایت‌های فعال آن اشباع می‌شود و این امر سبب کاهش بازدهی جذب در غلظت‌های زیاد می‌شود (Kannan et al., 2008).

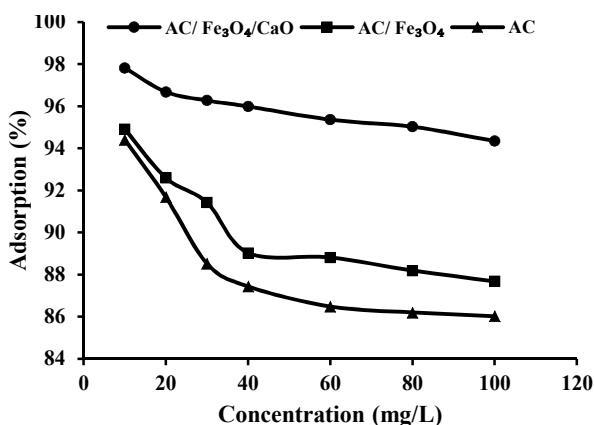


Fig. 5. Effect of initial concentration on adsorption by AC, AC/Fe₃O₄, AC/Fe₃O₄/CaO

شکل ۵- تأثیر غلظت اولیه رنگ‌زا بر بازدهی جذب رنگ‌زا مالاشیت

سبز به وسیله کربن فعال، کربن فعال / Fe₃O₄ و

کربن فعال / Fe₃O₄ / اکسید کلسیم

زمان تماس یکی دیگر از پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب است و در این پژوهش اثر آن بر فرایند جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز به وسیله جاذب‌های کربن فعال، کربن فعال / Fe₃O₄ و کربن فعال / Fe₃O₄ / اکسید کلسیم بررسی شد. برای بررسی اثر زمان تماس ۵ تا ۱۳۰ دقیقه، pH برای هر سه جاذب برابر با ۷، غلظت اولیه رنگ ۱۰ ppm و مقدار جاذب برای برای کربن فعال، کربن فعال / Fe₃O₄ برابر با ۳ گرم در لیتر و برای کربن فعال / Fe₃O₄ / اکسید کلسیم برابر با ۲ گرم در لیتر در نظر گرفته شد. نتایج حاصل در شکل ۴- b نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس، بازدهی فرایند جذب برای هر سه جاذب افزایش یافته است. زیرا در فرایند جذب رنگ ابتدا مولکول‌های رنگ با اثر لایه مرزی جاذب مواجه می‌شوند و سپس انتشار آنها در ساختار مختلط اتفاق می‌افتد که این امر فرایند جذب را زمان‌بر می‌کند (Garg et al., 2004).

با این حال پس از زمانی مشخص (زمان تعادل) اشباع سطح جاذب به وسیله مولکول‌های رنگ اتفاق می‌افتد و پس از آن با افزایش زمان مقدار بازدهی جذب تفاوتی معنی‌دار نخواهد داشت. زمان تعادل برای جاذب‌های کربن فعال، کربن فعال / Fe₃O₄ و کربن فعال / Fe₃O₄ / اکسید کلسیم برابر با ۲۰ دقیقه است.

۳-۴- تأثیر غلظت اولیه رنگ‌زا مالاشیت سبز

در فرایندهای جذب آلاینده‌های مختلف از محلول‌های آبی یکی از اثرگذارترین پارامترها غلظت اولیه آلاینده ۱۰ تا ۱۰۰ mg/L



غلظت‌های اولیه رنگ‌زا از ۱۰ تا ۱۰۰ ppm بررسی شد. نتایج حاصل از بررسی مدل‌های ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ، دوینین رادوشکویچ و تمکین در جدول ۱ و شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود مقدار پارامتر R_L محاسبه شده بر اساس پارامترهای مدل لانگمیر برای هر سه جاذب مقاداری بین صفر تا یک است که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب رنگ مالاثیت سبز با استفاده از این جاذب‌ها است (Hasan et al., 2008).

مقدار پارامتر n به دست آمده از فیت کردن مدل فروندلیچ برای هر سه جاذب بالاتر از یک است که این نیز تأییدکننده مطلوب بودن فرایند جذب است (Deniz and Karaman, 2011).

همچنین مقدار پارامتر E محاسبه شده بر اساس مدل دوینین-رادوشکویچ کمتر از ۸ است که نشان‌دهنده فیزیکی بودن فرایند جذب است (Wadhera et al., 2019). به علاوه مقایسه مدل‌های ایزوترمی لانگمیر، فروندلیچ، دوینین-رادوشکویچ و تمکین بر اساس ضریب تبیین و ریشه میانگین خطا نشان می‌دهد بهترین مدل، در میان این مدل‌ها برای پیش‌بینی فرایند جذب مدل فروندلیچ است. مدل فروندلیچ مدلی تجربی است که در آن

در بررسی پارامترهای مختلف اثرگذار بر بازدهی فرایند جذب علاوه بر تعیین شرایط بهینه جذب رنگ‌زا مالاثیت سبز به وسیله هر سه جاذب مشخص شد که در تمامی آزمایشات بازدهی فرایند جذب با استفاده از جاذب کربن فعال / Fe_3O_4 / اکسید کلسیم بیشتر از دو جاذب دیگر بوده و بازدهی جذب کربن فعال / Fe_3O_4 / بیشتر از کربن فعال است. از این رو می‌توان بیان داشت که اصلاح کربن فعال حاصل از هسته خرما به وسیله نانوذرات Fe_3O_4 و اکسید کلسیم علاوه بر مغناطیسی کردن آن که سبب راحتی جداسازی آن می‌شود موجب افزایش بازدهی جذب نیز شده است. این امر در نتایج حاصل از پژوهش ویژگی‌های جاذب‌ها نیز مشاهده شد.

۳-۵- نتایج مطالعه تعادلی فرایند جذب

مطالعه تعادلی یا هم‌دمای فرایند جذب اطلاعات مهمی درباره نحوه توزیع مولکول‌های جاذب در فاز مایع در زمان تعادل را نشان می‌دهد (Hasan et al., 2008). در این پژوهش هم‌دمای جذب در شرایط pH اولیه برابر با ۷، زمان تماس ۲۰ دقیقه، دوز جاذب برای کربن فعال، کربن فعال / Fe_3O_4 / برابر با ۳ گرم در لیتر و برای جاذب کربن فعال / Fe_3O_4 / اکسید کلسیم برابر با ۲ گرم در لیتر و

جدول ۱- مدل‌های هم‌دما و مقدار پارامترهای آنها

Table 1. Isotherm models and parameters

Models	Parameters	AC	AC/ Fe_3O_4	AC/ Fe_3O_4 /CaO
Langmuir $q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$ $R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e}$	q_m (mg/g)	50.9	85.7	107.4
	k_L (L/mg)	0.073	0.041	0.137
	R_L	0.739-	0.666-	0.564- 0.971
	R^2	0.998	0.998	
	RMSE	0.963	0.987	0.997
Freundlich $q_e = k_f C_e^{1/n}$	n	1.241	1.298	1.381
	k_f ((mg/g).(L/mg) ^{1/n})	3.343	4.168	13.63
	R^2	0.993	0.995	0.999
	RMSE	0.868	0.719	0.584
Dubinin-Radushkevich (D-R) $q_e = q_m \exp \left(-\beta (RT \ln \left(1 + \left(\frac{1}{C_e} \right) \right))^2 \right)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	E (KJ/mol)	0.364	0.476	0.993
	q_m (mg/g)	28.18	27.24	45.41
	$\beta \times 10^{-6}$ (mol ² /J ²)	3.769	2.21	0.5068
	R^2	0.851	0.839	0.908
	RMSE	3.938	4.182	5.134
Temkin $q_e = B \ln(A_T C_e)$	B	7.469	7.856	12.99
	A_T (L/g)	1.604	1.78	3.99
	R^2	0.839	0.865	0.889
	RMSE	4.084	3.829	5.639



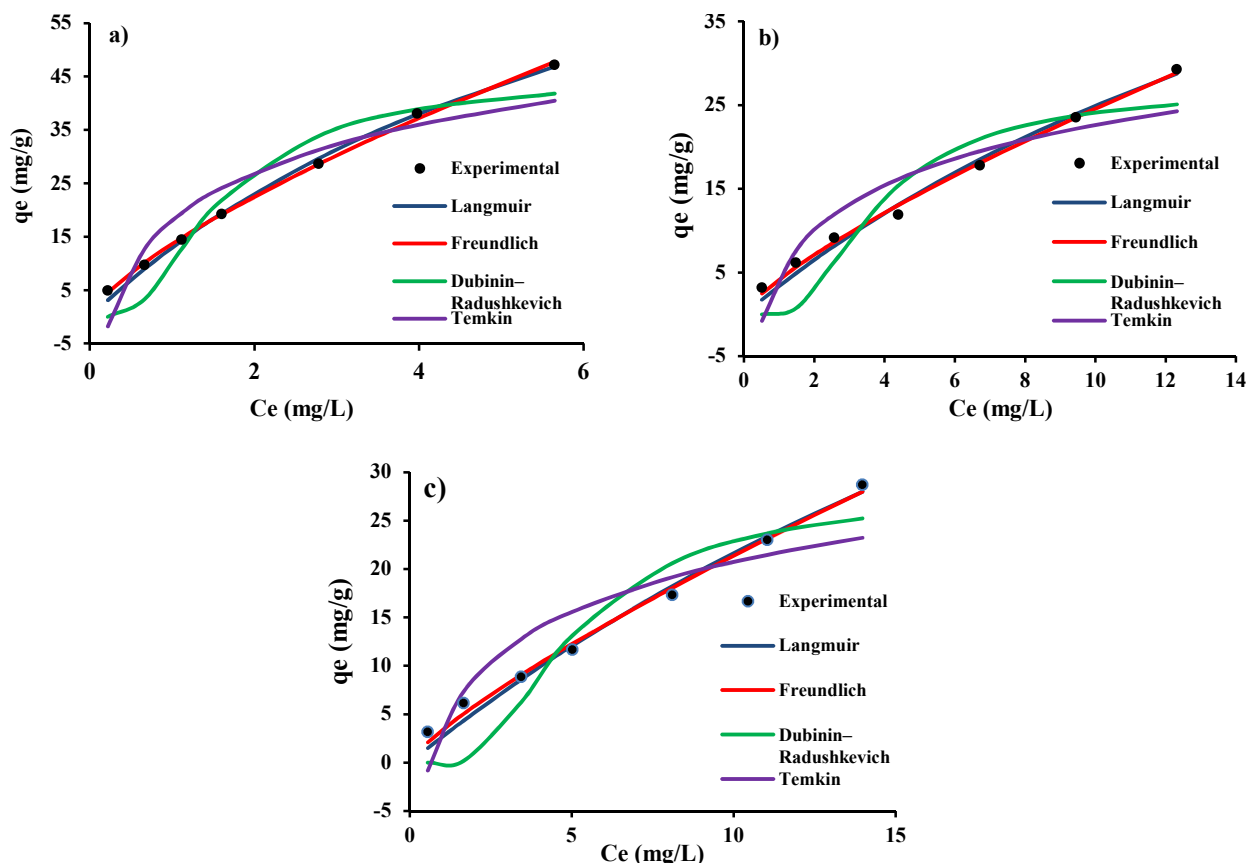


Fig. 6. Graphs of isotherms for a) AC, b) AC/Fe₃O₄, c) AC/Fe₃O₄/CaO
 شکل ۶- نمودارهای همدمای جذب‌های (a) AC، (b) AC/Fe₃O₄ و (c) AC/Fe₃O₄/CaO

طور که مشاهده می‌شود تنها مقدار ظرفیت جذب پژوهش اوناال و همکاران بیشتر از مقدار ظرفیت جذب کربن فعال /Fe₃O₄/ اکسید کلسیم است که با توجه به غلظت مورد بررسی در آن پژوهش که ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر است، این اختلاف ناشی از مناسب‌تر بودن جذب آنها نیست (Önal et al., 2007).

۳-۶- مطالعه سینتیکی فرایند جذب

سینتیک فرایند جذب در شرایط بهینه انجام و با استفاده از مدل‌های رایج مدل‌سازی شد. اطلاعات به‌دست آمده از بررسی مدل‌های سینتیکی را می‌توان برای طراحی و مدل‌سازی فرایندهای جذب استفاده کرد (Yagub et al., 2012).

در این پژوهش مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم بررسی شدند و نتایج حاصل در جدول ۳ و شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بهترین مدل برای بیان سینتیک فرایند جذب رنگ‌زا کاتیونی مالاشیت سبز با استفاده

سطوح جذب به‌صورت هتروژن فرض می‌شوند به این معنی که سایت‌های جذب روی سطح جذب انرژی‌های جذب متفاوتی دارند (Yagub et al., 2014, Yagub et al., 2012). بنابراین هر سه جذب مورد بررسی، سایت‌های جذب با انرژی‌های جذب متفاوت دارند. علاوه بر این مقدار ظرفیت جذب هر سه جذب مورد بررسی با مقدار ظرفیت جذب گزارش شده در سایر پژوهش‌ها برای رنگ‌زای مالاشیت سبز مقایسه و نتایج حاصل در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ظرفیت جذب از جمله پارامترهایی است که تحت تأثیر بازه غلظت مورد بررسی و دمایی آزمایش است. از نظر شرایط انجام این پژوهش مشابه با پژوهش انجام شده توسط چائودهاری و همکاران است که جذب مورد بررسی سیوس برنج اصلاح شده با NaOH است (Chowdhury et al., 2011).

مقایسه نتایج این دو پژوهش نشان‌دهنده توانایی زیاد جذب‌های مورد بررسی در این پژوهش است. علاوه بر این همان



جدول ۲- مقایسه ظرفیت جذب، جاذب‌های استفاده شده برای جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز

Table 2. Comparison of adsorption capacity, adsorbents used to adsorb malachite green dye

Adsorbent	Condition of experiment	Adsorption capacity (mg/g)	Ref.
Activated carbon	Concentration (100 to 400 mg/L) 298 °K	149	(Önal et al., 2007)
	Concentration (100 to 400 mg/L) 313 °K	200	
	Concentration (100 to 400 mg/L) 323 °K	200	
Rice husk treated with NaOH	Concentration (10 to 100 mg/L) 298 °K	12.16	(Chowdhury et al., 2011)
	Concentration (10 to 100 mg/L) 303 °K	15.49	
	Concentration (10 to 100 mg/L) 308 °K	17.76	
	Concentration (10 to 100 mg/L) 313 °K	17.98	
Coconut-Activated carbon	Concentration (1 to 65 mg/L) 25 °C	83.06	(Qu et al., 2019)
Coal- Activated carbon	Concentration (1 to 65 mg/L) 25 °C	74.91	
Apricot-Activated carbon	Concentration (1 to 65 mg/L) 25 °C	69.59	
Peach- Activated carbon	Concentration (1 to 65 mg/L) 25 °C	69.93	
Chitosan beads with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate	Concentration (5 to 20 mg/L) 25 °C	8.07	(Naseeruteen et al., 2018)
Chitosan beads with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride	Concentration (5 to 20 mg/L) 25 °C	0.24	
AC	Concentration (10 to 100 mg/L) 25 °C	50.9	This study
AC/Fe ₃ O ₄	Concentration (10 to 100 mg/L) 25 °C	85.7	
AC/Fe ₃ O ₄ /CaO	Concentration (10 to 100 mg/L) 25 °C	107.4	

سطحی رنگ‌زا مالاشیت سبز از محلول آبی با ۸ مرحله جذب- واجذب بررسی شد و نتایج حاصل از آن در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش مراحل جذب- واجذب، درصد جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز با استفاده از این جاذب کاهش یافته است که این کاهش بازدهی می‌تواند ناشی از عوامل مختلفی مانند اشباع شدن سایت‌های فعال به وسیله مولکول‌های رنگ‌زا و آسیب دیدن آنها در سطح جاذب باشد (Huang and Liu, 2013).

از جاذب‌های کربن فعال، کربن فعال / Fe₃O₄ و کربن فعال / Fe₃O₄/اکسید کلسیم، مدل سینتیک شبه‌درجه دوم با داشتن بیشترین مقدار ضریب تبیین و کمترین مقدار ریشه میانگین خطا است.

۳-۷- مطالعه واجذب

توانایی استفاده مجدد جاذب AC/Fe₃O₄/CaO در فرایند جذب



جدول ۳- مدل های سینتیکی و پارامترهای محاسبه شده آنها

Table 3. Kinetic models and parameters

Kinetic model	Parameters	AC	AC/ Fe ₃ O ₄	AC/ Fe ₃ O ₄ /CaO
Pseudo-first-order $q_t = q_e(1 - e^{-k_1t})$	$q_e, \text{Cal}(\text{mg/g})$	3.121	3.181	4.883
	$k_1(1/\text{min})$	0.355	0.650	0.742
	R^2	0.549	0.449	0.678
	RMSE	0.138	0.044	0.027
Pseudo-second-order $q_t = \frac{k_2q_e^2t}{1 + k_2q_e t}$ $h = k_2q_e^2$	$q_e, \text{Cal}(\text{mg/g})$	3.19	3.216	4.91
	$k_2(\text{g/mg} \cdot \text{min})$	0.311	1.06	1.311
	R^2	0.835	0.883	0.954
	RMSE	0.084	0.020	0.010
	$h(\text{mg/g} \cdot \text{min})$	3.165	10.963	31.606
	$q_{e, \text{exp}}(\text{mg/g})$	3.192	3.219	4.900

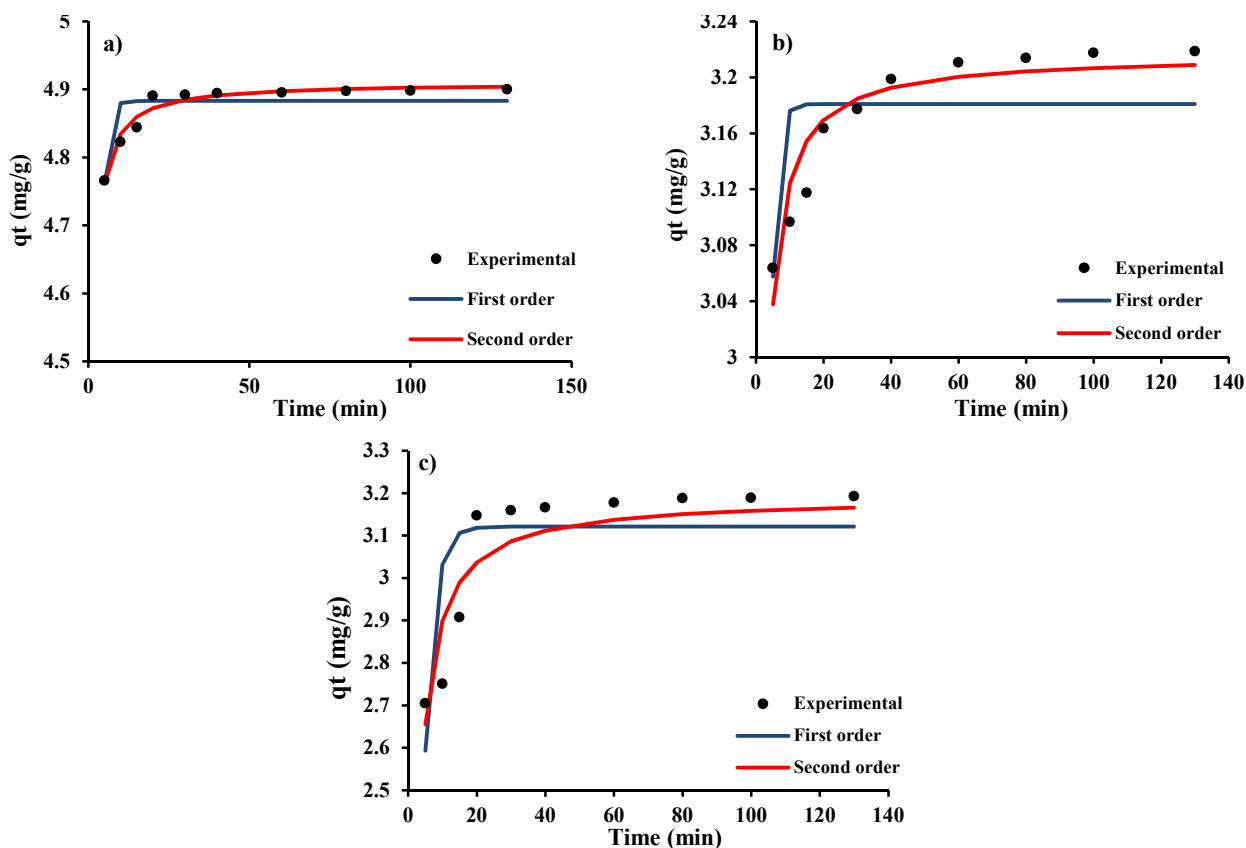


Fig. 7. Graphs of kinetic for a) AC, b) AC/Fe₃O₄, c) AC/Fe₃O₄/CaO
شکل ۷- نمودارهای سینتیکی جاذب های (a AC، b AC/ Fe₃O₄ و c) AC/ Fe₃O₄/CaO



جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ‌زا مالاشیت سبز به‌عنوان عوامل مؤثر بر بازدهی فرایند جذب بررسی شد.

نتایج به‌دست آمده نشان داد که با کاهش غلظت اولیه و افزایش سایر عوامل مانند مقدار pH اولیه تا ۷ برابر، زمان تماس و دوز جاذب بازدهی فرایند جذب به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. مطالعه تعادلی فرایند با استفاده از مدل‌های هم‌دمای لانگمیر و فروندلیچ انجام شد. نتایج مطالعه تعادلی و مقدار R_L محاسبه شده از مدل لانگمیر نشان داد که فرایند جذب رنگ‌زای مالاشیت سبز توسط AC، AC/Fe_3O_4 و $AC/Fe_3O_4/CaO$ به‌صورت مطلوب است. بیشینه ظرفیت جذب تعیین شده با استفاده از مدل لانگمیر برای جاذب‌های AC، AC/Fe_3O_4 و $AC/Fe_3O_4/CaO$ به‌ترتیب برابر با $50/9$ mg/g، $85/7$ mg/g و $107/4$ mg/g به‌دست آمد که نشان می‌دهد اصلاح کربن فعال حاصل از هسته خرما با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 و اکسید کلسیم ظرفیت جذب تقریباً ۲ برابر بیشتر شده است.

همچنین فرایند جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز با استفاده از هر سه جاذب از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند بنابراین سطوح جذب آنها به‌صورت هتروژن هستند. مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم برای بررسی رفتار سینتیکی فرایند جذب استفاده شد که نتایج نشان داد داده‌های تجربی تطابق مناسبی با مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم دارد.

به‌منظور بررسی توانایی استفاده مجدد، $AC/Fe_3O_4/CaO$ تا ۸ مرحله استفاده شد که با افزایش تعداد مراحل استفاده شده بازدهی و ظرفیت جذب جاذب مذکور کاهش یافته است اما این کاهش کم بوده و می‌توان از این جاذب در فرایندهای صنعتی تصفیه رنگ‌زا مالاشیت سبز استفاده کرد.

۵- قدردانی

به این وسیله از حمایت مالی دانشگاه تبریز در انجام این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را داریم.

References

- Afkhami, A., Saber-Tehrani, M. & Bagheri, H. 2010. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. *Desalination*, 263, 240-248.
- Ai, L., Huang, H., Chen, Z., Wei, X. & Jiang, J. 2010. Activated carbon/ $CoFe_2O_4$ composites: facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water. *Chemical Engineering Journal*, 156, 243-249.

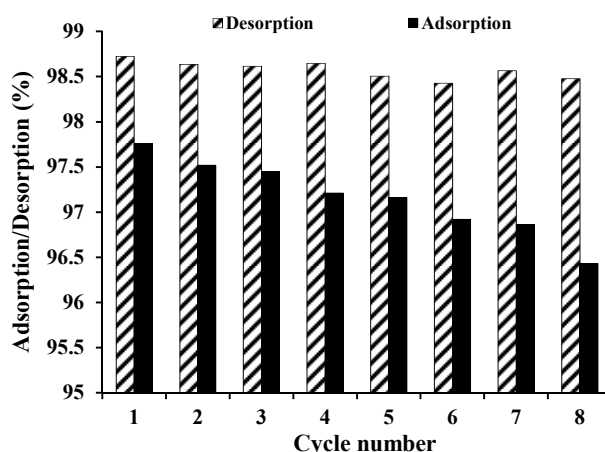


Fig. 8. Adsorption and desorption graphs

شکل ۸- نمودار جذب و واجذب رنگ‌زا مالاشیت سبز از کامپوزیت $AC/Fe_3O_4/CaO$

علاوه بر این، قابل ذکر است که مقدار کاهش بازدهی جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز با استفاده از جاذب مذکور، پس از ۸ مرحله فرایند جذب- واجذب کمتر از ۶ درصد است که نشان می‌دهد کاهش ظرفیت جذب جاذب در طی فرایند جذب- واجذب قابل صرف نظر است. این نتایج نشان می‌دهند که جاذب $AC/Fe_3O_4/CaO$ توانایی استفاده مجدد برای جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز از محلول‌های آبی را بدون کاهش قابل ملاحظه‌ای در ظرفیت جذب دارند و می‌توانند تا ۸ مرحله در فرایند جذب سطحی به‌عنوان جاذب استفاده شود و پتانسیل بالای اقتصادی و عملکردی برای کارهای صنعتی دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، توانایی و ظرفیت جذب رنگ‌زا مالاشیت سبز با استفاده از جاذب‌های AC، کامپوزیت‌های AC/Fe_3O_4 و $AC/Fe_3O_4/CaO$ بررسی شد. خصوصیات و ویژگی‌های جاذب‌ها با استفاده از آنالیزهای FTIR، VSM، TGA، XRD، SEM بررسی شد. آزمایش‌ها به‌صورت ناپیوسته انجام شد و اثر pH اولیه، دوز



- Albuquerque, M. C., Azevedo, D. C., Cavalcante Jr, C. L., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J. M., Moreno-Tost, R., et al. 2009. Transesterification of ethyl butyrate with methanol using MgO/CaO catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 300, 19-24.
- Asfaram, A., Ghaedi, M., Hajati, S., Goudarzi, A. & Dil, E. A. 2017. Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe₃O₄-nanoparticle-loaded activated carbon. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 1-12.
- Bagheri, A. R., Ghaedi, M., Asfaram, A., Bazrafshan, A. A. & Jannesar, R. 2017. Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of dyes from single system onto Fe₃O₄ magnetite nanoparticles loaded on activated carbon: experimental design methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34(2), 304-304.
- Bagheri, R., Ghaedi, M., Asfaram, A., Dil, E. A. & Javadian, H. 2019. RSM-CCD design of malachite green adsorption onto activated carbon with multimodal pore size distribution prepared from *Amygdalus scoparia*: kinetic and isotherm studies. *Polyhedron*, 171, 464-472.
- Bulut, E., Özacar, M. & Şengil, İ. A. 2008. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 234-246.
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P. & Kushwaha, P. 2011. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265, 159-168.
- Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F. & Robert, C. 2007. Removal of CI basic green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 53, 97-110.
- D'cruz, B., Madkour, M., Amin, M. O. & Al-Hetlani, E. 2020. Efficient and recoverable magnetic AC-Fe₃O₄ nanocomposite for rapid removal of promazine from wastewater. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122109.
- Dehbi, A., Dehmani, Y., Omari, H., Lammini, A., Elazhari, K. & Abdallaoui, A. 2020. Hematite iron oxide nanoparticles (α -Fe₂O₃): synthesis and modelling adsorption of malachite green. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103394.
- Deniz, F. & Karaman, S. 2011. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves. *Chemical Engineering Journal*, 170, 67-74.
- Du, F., Sun, L., Huang, Z., Chen, Z., Xu, Z., Ruan, G., et al. 2020. Electrospun reduced graphene oxide/TiO₂/poly (acrylonitrile-co-maleic acid) composite nanofibers for efficient adsorption and photocatalytic removal of malachite green and leucomalachite green. *Chemosphere*, 239, 124764.
- Esvandi, Z., Foroutan, R., Mirjalili, M., Sorial, G. A. & Ramavandi, B. 2019. Physicochemical behavior of penaeus semisulcatuse chitin for Pb and Cd removal from aqueous environment. *Journal of Polymers and the Environment*, 27, 263-274.
- Fan, J. P., Xu, X. K., Xu, R., Zhang, X. H. & Zhu, J. H. 2015. Preparation and characterization of molecular imprinted polymer functionalized with core/shell magnetic particles (Fe₃O₄@ SiO₂@ MIP) for the simultaneous recognition and enrichment of four taxoids in *taxus* media. *Chemical Engineering Journal*, 279, 567-577.
- Foroutan, R., Ahmadlouydarab, M., Ramavandi, B. & Mohammadi, R. 2018. Studying the physicochemical characteristics and metals adsorptive behavior of CMC-g-HAp/Fe₃O₄ nanobiocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 6049-6058.



- Garg, V., Kumar, R. & Gupta, R. 2004. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of prosopis cineraria. *Dyes and Pigments*, 62, 1-10.
- Guo, F., Jiang, X., Li, X., Jia, X., Liang, S. & Qian, L. 2020. Synthesis of MgO/Fe₃O₄ nanoparticles embedded activated carbon from biomass for high-efficient adsorption of malachite green. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122240.
- Hameed, B. & El-Khaiary, M. 2008a. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 701-708.
- Hameed, B. & El-Khaiary, M. 2008b. Malachite green adsorption by rattan sawdust: isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 159, 574-579.
- Hasan, M., Ahmad, A. & Hameed, B. 2008. Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chemical Engineering Journal*, 136, 164-172.
- Huang, W. & Liu, Z. M. 2013. Biosorption of Cd (II)/Pb (II) from aqueous solution by biosurfactant-producing bacteria: isotherm kinetic characteristic and mechanism studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 113-119.
- Ibrahim, W. M., Hassan, A. F. & Azab, Y. A. 2016. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by Ulva lactuca activated carbon. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3, 241-249.
- Kannan, C., Sundaram, T. & Palvannan, T. 2008. Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 137-145.
- Liu, G., Abukhadra, M. R., El-Sherbeeny, A. M., Mostafa, A. M. & Elmeligy, M. A. 2020. Insight into the photocatalytic properties of diatomite@ Ni/NiO composite for effective photo-degradation of malachite green dye and photo-reduction of Cr (VI) under visible light. *Journal of Environmental Management*, 254, 109799.
- Ma, Q., Nengzi, L. C., Zhang, X., Zhao, Z. & Cheng, X. 2020. Enhanced activation of persulfate by AC@ CoFe₂O₄ nanocomposites for effective removal of lomefloxacin. *Separation and Purification Technology*, 233, 115978.
- Naseeruteen, F., Hamid, N. S. A., Suah, F. B. M., Ngah, W. S. W. & Mehamod, F. S. 2018. Adsorption of malachite green from aqueous solution by using novel chitosan ionic liquid beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1270-1277.
- Nethaji, S., Sivasamy, A., Thennarasu, G. & Saravanan, S. 2010. Adsorption of malachite green dye onto activated carbon derived from borassus aethiopum flower biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 271-280.
- Önal, Y., Akmil-Başar, C. & Sarıcı-Özdemir, Ç. 2007. Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 194-203.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. & Vyvyan, J. A. 2008. *Introduction to spectroscopy*, Cengage learning, Pub. Washington, USA.
- Qu, W., Yuan, T., Yin, G., Xu, S., Zhang, Q. & Su, H. 2019. Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption. *Fuel*, 249, 45-53.
- Raizada, P., Shandilya, P., Singh, P. & Thakur, P. 2017. Solar light-facilitated oxytetracycline removal from the aqueous phase utilizing a H₂O₂/ZnWO₄/CaO catalytic system. *Journal of Taibah University for Science*, 11, 689-699.



- Saha, P., Chowdhury, S., Gupta, S. & Kumar, I. 2010. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of malachite green onto clayey soil of Indian origin. *Chemical Engineering Journal*, 165, 874-882.
- Saleh, T. A., Alhooshani, K. R. & Abdelbassit, M. S. 2015. Evaluation of AC/ZnO composite for sorption of dichloromethane, trichloromethane and carbon tetrachloride: kinetics and isotherms. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55, 159-169.
- Shafiee, M., Foroutan, R., Fouladi, K., Ahmadiouydarab, M., Ramavandi, B. & Sahebi, S. 2019. Application of oak powder/Fe₃O₄ magnetic composite in toxic metals removal from aqueous solutions. *Advanced Powder Technology*, 30, 544-554.
- Sun, X. Y., Ma, R. T., Chen, J. & Shi, Y. P. 2018. Magnetic boronate modified molecularly imprinted polymers on magnetite microspheres modified with porous TiO₂(Fe₃O₄@ pTiO₄@ MIP) with enhanced adsorption capacity for glycoproteins and with wide operational pH range. *Microchimica Acta*, 185, 1-10.
- Tao, J., Zhang, M., Gao, X., Zhao, H., Ren, Z., Li, D., et al. 2020. Photocatalyst Co₃O₄/red phosphorus for efficient degradation of malachite green under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122185.
- Vieira, M., Neto, A. A., Gimenes, M. & Da Silva, M. 2010. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 362-371.
- Wadhwa, P., Jindal, R. & Dogra, R. 2019. Synthesis of semi interpenetrating network hydrogel [(GrA-Psy)-cl-Poly (AA)] and its application for efficient removal of malachite green from aqueous solution. *Polymer Engineering and Science*, 59(7), 1416-1427.
- Wan Ngah, W. S., Ariff, N. F. M., Hashim, A. & Hanafiah, M. a. K. M. 2010. Malachite green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: isotherms, kinetics and mechanism. *Clean-Soil, Air, Water*, 38, 394-400.
- Wang, K., Zhao, J., Li, H., Zhang, X. & Shi, H. 2016. Removal of cadmium (II) from aqueous solution by granular activated carbon supported magnesium hydroxide. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61, 287-291.
- Wang, S. & Ariyanto, E. 2007. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 25-31.
- Wang, S., Shen, H., Fan, S., Zhao, Y., Ma, X. & Gong, J. 2013a. Enhanced CO₂ adsorption capacity and stability using CaO-based adsorbents treated by hydration. *AIChE Journal*, 59, 3586-3593.
- Wang, Y., Zhu, Y. & Wu, S. 2013b. A new nano CaO-based CO₂ adsorbent prepared using an adsorption phase technique. *Chemical Engineering Journal*, 218, 39-45.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. & Ang, H. M. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.
- Yagub, M. T., Sen, T. K. & Ang, H. 2012. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223, 5267-5282.
- Yang, N., Zhu, S., Zhang, D. & Xu, S. 2008. Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Materials Letters*, 62, 645-647.



- Yao, S., Zhang, J., Shen, D., Xiao, R., Gu, S., Zhao, M., et al. 2016. Removal of Pb (II) from water by the activated carbon modified by nitric acid under microwave heating. *Journal of Colloid and Interface Science*, 463, 118-127.
- Yildirim, A. & Bulut, Y. 2020. Adsorption behaviors of malachite green by using crosslinked chitosan/polyacrylic acid/bentonite composites with different ratios. *Environmental Technology and Innovation*, 17, 100560.
- Zhao, F., Tang, W. Z., Zhao, D., Meng, Y., Yin, D. & Sillanpää, M. 2014. Adsorption kinetics, isotherms and mechanisms of Cd (II), Pb (II), Co (II) and Ni (II) by a modified magnetic polyacrylamide microcomposite adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, 4, 47-57.
- Zhao, L., Lv, W., Hou, J., Li, Y., Duan, J. & Ai, S. 2020. Synthesis of magnetically recyclable g-C₃N₄/Fe₃O₄/ZIF-8 nanocomposites for excellent adsorption of malachite green. *Microchemical Journal*, 152, 104425.
- Zhu, H. Y., Fu, Y. Q., Jiang, R., Jiang, J. H., Xiao, L., Zeng, G. M., et al. 2011. Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe₃O₄/activated carbon composite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 173, 494-502.

